

# Оценка эффективности разделения зарядов в фотовозбужденных диадах

Минакова Екатерина Николаевна

Волгоградский государственный университет

Михайлова Валентина Александровна, д.ф.-м.н.

[minakova.kate@yandex.ru](mailto:minakova.kate@yandex.ru)

В рамках многоканальной стохастической модели [1] проводится исследование кинетики процессов разделения и рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных диадах в полярных средах. Целью исследования является определение основных физических параметров модели, когда с наибольшей эффективностью формируется состояние с разделенными зарядами, а процесс рекомбинации зарядов проходит с максимально низкой скоростью. Актуальность данного исследования обусловлено тем, что разделение зарядов в качестве элементарного акта присутствует во многих фотохимических и фотофизических процессах, встречающихся в живой природе (дыхание, фотосинтез). Однако этот процесс сопровождается нежелательной рекомбинацией зарядов, что понижает эффективность процессов. Изучение связанных процессов разделения и рекомбинации зарядов является востребованным. Для описания данных процессов в диаде после их фотовозбуждения используется трехуровневое приближение [2], то есть рассматриваются три состояния диады: с разделенными зарядами ( $CS$ ), возбужденное состояние ( $S_2$ ) и состояние, в которое происходит рекомбинация зарядов ( $S_1$ ). Предполагается, что фотовозбуждение может происходить как в первое, так и во второе электронное состояние. В первом случае рекомбинация идет в основное состояние, во втором случае – в первое возбужденное состояние диады. Модель учитывает реорганизацию растворителя и возбуждение нескольких внутримолекулярных колебательных мод донорно-акцепторной диады. Все колебательные моды диады рассматриваются как высокочастотные и учитывается их релаксация. На рис. 1 представлены профили свободной энергии Гиббса для рассматриваемых электронных состояний  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $CS$  вдоль координаты реакции  $Q$  в случае возбуждения одного внутримолекулярного колебания (пунктирные линии). Области электронных переходов на стадии разделения и рекомбинации зарядов отмечены символом ( $\circ$ ). Вертикальными стрелками показаны переходы между колебательными уровнями (колебательная релаксация).

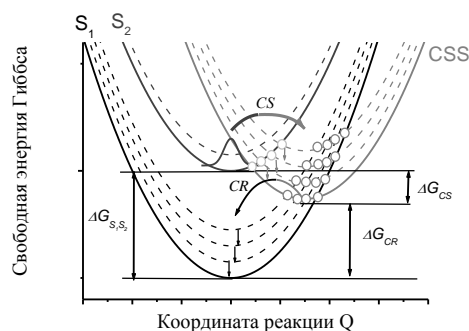


рис. 1. Профили свободной энергии Гиббса для состояний  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $CS$  вдоль координаты реакции  $Q$ .  $\Delta G_{S_1S_2}$  – энергетическая щель между состояниями  $S_1$  и  $S_2$ ,  $\Delta G_{CR}$  и  $\Delta G_{CS}$  – параметры экзергоничности для стадий рекомбинации и разделения зарядов.

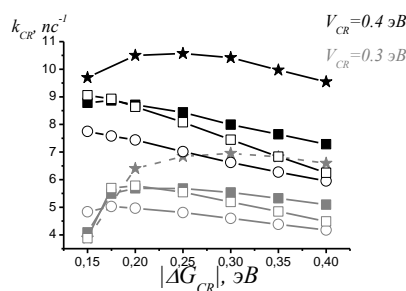


рис. 2. Зависимость константы скорости разделения зарядов  $k_{CR}$  от  $|\Delta G_{CR}|$  в толуоле ( $\star$ ) и тетрагидрофуране ( $\blacksquare, \circ, \triangle$ ). Расчетные параметры: матричный элемент перехода на стадии рекомбинации зарядов  $V_{CR} = 0.4$  эВ (черные),  $0.3$  эВ (серые),  $\tau_1 = 0.228$  нс ( $\blacksquare$ ),  $0.5$  нс ( $\circ$ ),  $\Delta G_{S_1S_2} = 0.85$  эВ ( $\blacksquare$ ),  $1$  эВ ( $\triangle$ ).

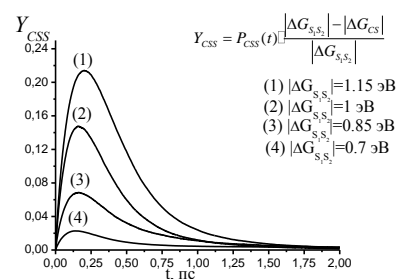


рис. 3. Временная зависимость энергетической эффективности разделения зарядов  $Y_{CSS}$ .  $P_{CSS}$  – населенность состояния с разделенными зарядами.

Расчетные параметры:  $\tau_1 = 0.228$  нс,  $\tau_2 = 1.52$  нс, матричный элемент перехода на стадии разделения зарядов  $V_{CS} = 0.03$  эВ, на стадии рекомбинации зарядов  $V_{CR} = 0.03$  эВ,  $\Delta G_{CS} = 0.65$  эВ,  $|\Delta G_{S_1S_2}| = 0.7$  эВ,  $0.85$  эВ,  $1$  эВ,  $1.15$  эВ.

При численном анализе кинетики разделения и рекомбинации зарядов в диадах энергия реорганизации высокочастотных внутримолекулярных мод не варьировалась, а выбиралась фиксированной. Число активных высокочастотных внутримолекулярных мод полагалось равным 5 и их частоты и энергии реорганизации [3] считались одинаковыми на стадиях разделения и рекомбинации зарядов. Динамические свойства растворителя характеризуются автокорреляционной функцией вида:  $X(t) = \sum x_i e^{-t/\tau_i}$  где  $\tau_i$  и  $x_i$  – время и вес  $i$ -ой релаксационной моды,  $t$  – время. В расчетах использовались параметры тетрагидрофурана (быстрый растворитель) и толуола (медленный растворитель) [4].

Результаты численного моделирования кинетики в диадах после их фотовозбуждения позволяют сформулировать следующие тренды: (1) кинетика населенности состояния с разделенными зарядами диады не является экспоненциальной в рамках исследованных параметров модели [5]; (2) в узкой области малых значений  $|ΔG_{CR}|$  (от 0,15 до 0,2 эВ) возможен набор параметров, когда эффективная константа скорости рекомбинации зарядов  $k_{CR}$  падает (рис. 2). Эта тенденция исчезает при увеличении матричного элемента перехода  $V_{CR}$  и уменьшении времени  $\tau_I$ , соответствующей инерционной компоненте функции релаксации растворителя, и энергетической щели  $|ΔG_{SIS2}| = |ΔG_{CR}| + |ΔG_{CS}|$ ; (3) формирование состояния с разделенными зарядами происходит наиболее энергетически эффективно при увеличении энергетической щели  $|ΔG_{SIS2}|$  (рис.3) и матричного элемента перехода на стадии разделения зарядов  $V_{CS}$ .

Список публикаций:

- [1] S.V. Feskov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*. – 2016. – V. 29. – P. 48-72.  
 [2] V.A. Mikhailova, R. Malykhin, A.I. Ivanov // *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2018, V. 17, P. 607-616.  
 [3] A. Myers Kelly // *J. Phys. Chem. A*, 1999, V. 103, P. 6891-6903.  
 [4] Maroncelli M., Kumar V. P., Papazyan A. A // *J. Phys. Chem*, 1993, V. 97, P. 13–17.  
 [5] Михайлова В.А., Фунин С.В., Минакова Е.Н. // *Студенческий вестник: научный журнал*. – № 24(74). – М., Изд. «Интернаука», 2019.

## Инфракрасная спектральная динамика в фотовозбужденных квадрупольных молекулах с нарушенной симметрией: восстановление колебательных параметров

Назаров Алексей Евгеньевич

Волгоградский государственный университет

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.

[nazarov.alexey@volsu.ru](mailto:nazarov.alexey@volsu.ru)

Физико-химические процессы, протекающие в квадрупольных молекулах вида А-π-D-π-A (и в аналогичных триадах D-π-A-π-D), где А и D являются электронным акцептором и донором, соответственно, представляют большой интерес в связи с их применением во множестве технологий, включая флуоресцентную визуализацию биохимических процессов, фототерапию, а также фотополимеризацию. Для целенаправленного создания молекул с требуемыми характеристиками необходима разработка соответствующей теории и методов моделирования. Главной целью работы является разработка метода восстановления параметров молекулы DAD на основе данных ИК спектров однофотонного поглощения в пикосекундной области.

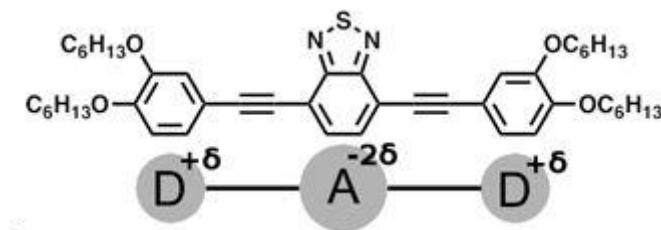


рис.1. Химическая структура исследуемой молекулы DAD.

Молекулярные параметры системы реконструируются с помощью минимизации квадратичного отклонения моделируемого спектра от экспериментального сигнала. Используются экспериментальные разрешенные ИК спектры, содержащие информацию о спектральной динамике молекулы DAD в двух растворителях: тетрагидрофуран со средней полярностью и деметилформамид – с большой. В исследуемой молекуле акцепторным центром является бензотиадиазол, соединенный через  $-C\equiv C-$  группы с двумя алкоксифениловыми донорами [1]. Математическая модель построена в приближении двух электронных состояний молекулы. Она учитывает электрон колебательное взаимодействие, и количественно описывает нарушение симметрии плотности распределения зарядов в терминах параметра асимметрии [2].